

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Mittel und Verfahren zum oxidativen Färben von Keratinfasern**

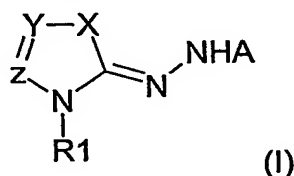
Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches (i) ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat, (ii) ein aromatisches Enamin und (iii) ein Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Färbemittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauantteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Aus der DE-A 1 922 400 ist die Verwendung von Hydrazonen zur Färbung von Keratinfasern bekannt. Diese Färbemittel können jedoch die an Färbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht, insbesondere im Hinblick auf Glanz und Intensität der Färbungen, erfüllen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass bei Verwendung einer Kombination aus bestimmten heterozyklischen Hydrazonen und bestimmten aromatischen Enaminen in Gegenwart eines Oxidationsmittels intensive und brillante Färbungen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

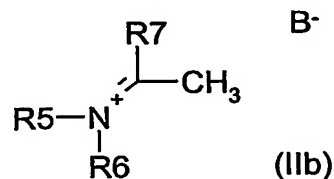
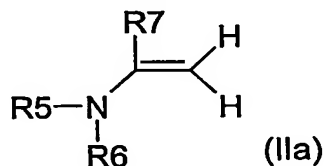
R1 und R2 gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit

einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

**R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-aminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylaminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;

und wenn **Y** und **Z** gleich C-**R3** und C-**R4** sind, **R3** und **R4** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden können;

und (b) mindestens ein aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder dessen Säureadditionssalze der Formel (IIb)



in der **R5** gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem gegebenenfalls mit einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer

Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylaminogruppe oder einer Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest (vorzugsweise einem Phenylrest oder einem Naphthylrest), oder einem 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus (vorzugsweise einem Pyridylrest) ist;

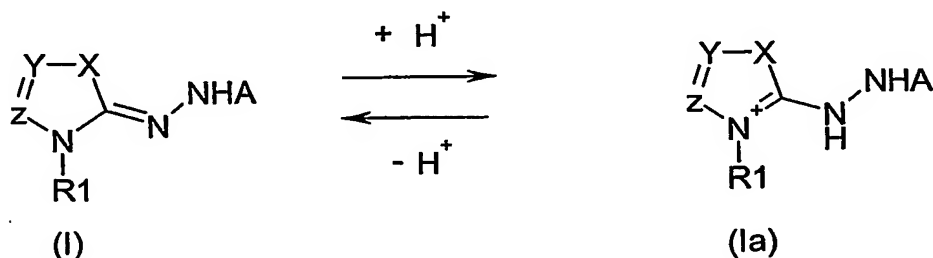
**R6** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe oder Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und

**R7** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylen-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-gruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylengruppe, oder -O-, -NR<sub>8</sub>- oder -S- ist,

mit **R8** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste **R5** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, und

**B<sup>-</sup>** gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist; und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

Je nach dem pH-Wert des Mittels kann die Verbindung der Formel (I) auch im Gleichgewicht mit der Verbindung der Formel (Ia) vorliegen:



Bevorzugte Hydrazone sind Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen gilt:

- (i) X ist gleich Schwefel, Y ist gleich C-R3, Z ist gleich C-R4 und A stellt ein Wasserstoffatom dar, oder
- (ii) X ist gleich N-R2, Y ist gleich Stickstoff und A stellt ein Wasserstoffatom;

wobei Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze mit X gleich Schwefel, Y gleich C-R3, Z gleich C-R4 und A gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen, sowie deren Salze, genannt werden:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro 3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)- 2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenylyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,

2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]-essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfon-  
säure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,  
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon  
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,



1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Diaminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

2-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Anilino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-(methylthio)- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonyl  
fluorid,  
4-Methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Hydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Carboxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und  
4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden

Thiazolon-hydrazon-Derivate sowie deren Salze besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon  
3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2,3-Dihydro-2-hydrazono-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2,3-Dihydro-2-hydrazono-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfon-  
säure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,

2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure 174, Seite 42 - 44 (1978), oder in Analogie zu den in der DE-B 1 049 381 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Bevorzugte aromatische Enamine sind aromatische Enamine der Formel (IIa) oder deren physiologisch verträgliche Säureadditionssalze der Formel (IIb), bei denen die Reste **R5** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung (insbesondere einen 5- oder sechsgliedrigen Zyklus) bilden, wobei vorzugsweise **R7** am aromatischen Rest **R5** mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, der in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff steht.

Als Säureadditionssalze des Formel (IIb) sind insbesondere solche zu nennen, bei denen **B<sup>+</sup>** gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat oder Propionat ist, wobei das Chloridion, das Tetrafluoroborat, das Acetat und das Hydrogensulfat besonders bevorzugt sind.

Als aromatische Enamin der Formel (IIa) oder deren Säureadditionssalze der Formel (IIb) können insbesondere die folgenden Verbindungen

genannt werden:

1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3-Dimethyl-3-ethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
3,3-Dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,4-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,5-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,6-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,7-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,6,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,5,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
1,3,3,4,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Chloro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze,  
5-Fluoro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze,  
5-Isopropyl-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze,  
5-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
3,3-Dimethyl-1-ethyl-5-methoxy-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-N-acetylamino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
6-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
6-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze  
5-Methoxy-6-nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Methoxy-6-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Methoxy-6-N-acetylamino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie  
dessen Salze,  
5,6-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5,6-Dimethoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5,6-Methylenedioxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,

4,5-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5,7-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Amino-6-methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
5-Amino-7-hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
7-Amino-5-hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze,  
7-N-Acetylamino-5-hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie  
dessen Salze, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-Salze,  
2,3-Dimethylbenzothiazolium Salze und 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium  
Salze,

wobei die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt sind:

1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-chlorid,  
1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-bromid,  
1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-sulfat,  
1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat,  
3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid,  
3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-bromid,  
3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-sulfat,  
3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-tetrafluorborat,  
1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid,  
1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-bromid,  
1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-sulfat,  
1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-tetrafluorborat,  
5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-chlorid,  
5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-bromid,  
5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-sulfat,  
5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat,  
5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-chlorid,  
5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-bromid,  
5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-sulfat und



5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat,  
2,3-Dimethylbenzothiazolium chorid,  
2,3-Dimethylbenzothiazolium bromid,  
2,3-Dimethylbenzothiazolium iodid,  
2,3-Dimethylbenzothiazolium methylsulfat,  
3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium chlorid,  
3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium bromid,  
3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium iodid,  
3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium methylsulfat und  
3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium p-toluolsulfonat.

Das erfindungsgemäße Färbemittel wird in Verbindung mit einem Oxidationsmittel verwendet. Als Oxidationsmittel kommen die in Haarfärbemittel üblicherweise verwendeten Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, oder Persäuren sowie enzymatische Oxidationssysteme, aber auch die Luftoxidation in Betracht.

Als bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte (z.B. Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxid etc.), und die Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, beispielsweise Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat sowie deren Mischungen, in Betracht.

Die Oxidationsmittel sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den

Verbindungen der Formel (I) sowie den Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Oxidationsmittel versetzt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und des Oxidationsmittels mit Wasser oder einer die übrigen Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen. Ebenfalls ist es möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) und

der Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) mit dem Oxidationsmittel herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines 2-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel enthält, oder eines 3-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3), vor.

Besonders bevorzugt ist ein 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2), wobei das Oxidationsmittel auch getrennt von der Komponente (A2) als Komponente (A3) abgepackt sein kann, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel oder Säure). Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Ebenfalls ist ein 2-Komponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist. Bevorzugt ist ein 2-Komponenten-Kit, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und das Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der Verbindung der Formel (IIa) oder (IIb), und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels, mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächen-aktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate,

Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) beträgt jeweils etwa 6 bis 12, vorzugsweise etwa 7 bis 11. Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Ammoniak, Aminosäuren, Alkanolamine, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Ammoniumcarbonate, Alkalicarbonat, Erdalkalicarbonat, Alkalisilikate, Erdalkalisilikate oder Ammoniumsilikate, oder Säuren, wie zum Beispiel Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, zugesetzt werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) bzw. (A1) und (A2) und (A3) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel oder

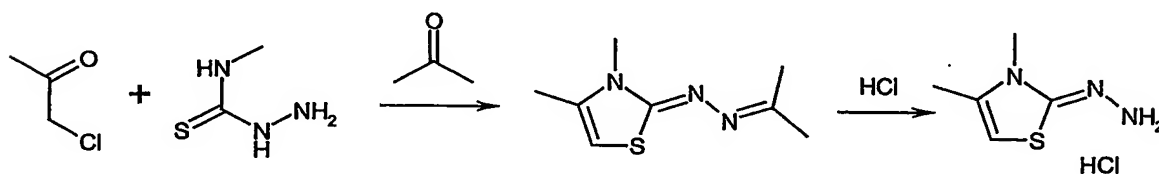
einer Säure- hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmäßige, intensive, brillante und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiel 1a: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**



### **Stufe A: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon**

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton

umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangefarbenen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

Schmelzpunkt: 139 – 139,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,67 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,27 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4));  $\delta$  = 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 169,16; 164,14; 139,02 (C(4)); 103,36 (C(5)); 34,47 (CH<sub>3</sub>N); 24,60; 19,91; 13,53 (CH<sub>3</sub> (C4)).

MS (ESI): 184 (M<sup>+</sup> +1)

**Stufe B: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon aus Stufe 1 werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosafarbenen Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,58 (q, J= 0,9 Hz, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,41 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,18 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 144 (M<sup>+</sup> +1).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 172,30 (C(2)); 138,79 (C(4)); 101,43 (C(5)); 32,92 (CH<sub>3</sub>N); 13,40 (CH<sub>3</sub> (C4)).

CHN-Analyse: (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):

	% C	% H	% N	% S	% Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,30	21,00	15,40	16,80

**Beispiel 1b: Synthese von 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid wird in Analogie zum Beispiel (1a), aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und 3-Chlor-2-butanon, vorbereitet.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 3,55$  (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 2,16$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta = 2,12$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

ESI-MS: 157  $[\text{M}]^+$  (100)

**Beispiele 2 - 4: Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid Hydrat
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Tabelle 1
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit



Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült, und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge des aromatischen Enamins der Formel (IIa) oder (IIb) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Enamin (Menge in g)</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Farbton</b>
<b>2</b>	1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- chlorid (0,52 g)	8,6	rubinrot
<b>3</b>	3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H- indolium-chlorid (0,56 g)	9,2	rubinrot
<b>4</b>	1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-methoxy- 3H-indolium-tetrafluoroborat (0,76 g)	8,8	himbeerrot

**Beispiele 5-8: Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid****Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Tabelle 2
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten beiden Komponenten homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 2 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge des aromatischen Enamins der Formel (IIa) oder (IIb) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Tabelle 2:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Enamin (Menge in g)</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Farbton</b>
<b>5</b>	1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat (0,68 g)	9,2	himberrot
<b>6</b>	3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid (0,56 g)	9,2	himberrot
<b>7</b>	1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-methoxy-3H-indolium-tetrafluoroborat (0,76 g)	8,8	violett
<b>8</b>	3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium p-toluolsulfonat (0,87 g)	8,8	orange

**Beispiele 9-11: Färbemittel mit 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,48 g	3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Tabelle 3
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten beiden Komponenten homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 3 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Büffelhaar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge des aromatischen Enamins der Formel (IIa) oder (IIb) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Enamin (Menge in g)</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Farbton</b>
<b>9</b>	1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat (0,68 g)	9,2	pink
<b>10</b>	3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid (0,56 g)	9,2	pink
<b>11</b>	1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-methoxy-3H-indolium-tetrafluoroborat (0,76 g)	8,8	violett

**Beispiele 12-14: Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid****Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
Y g	Aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Tabelle 4

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) wird die Komponente (A2) in 84 g der Komponente (A1) gelöst und mit 16 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung homogen vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 4 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge des aromatischen Enamins der Formel (IIa) oder (IIb) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

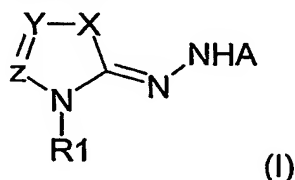
**Tabelle 4:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Enamin (Menge in g)</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Farbton</b>
<b>12</b>	1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat (0,68 g)	9,6	pink
<b>13</b>	3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H- indolium-chlorid (0,56 g)	9,1	himberrot
<b>14</b>	1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5- methoxy-3H-indolium-tetra- fluoroborat (0,76 g)	9,2	violett

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen  
-soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozente dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

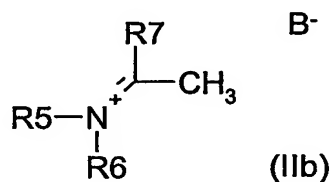
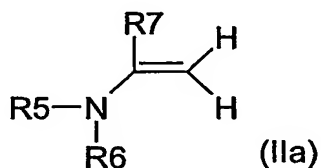
mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R1 und R2 gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine -C(O)NH-Phenylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte

(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylaminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine -C(O)O-Phenylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen; und wenn Y und Z gleich C-R<sub>3</sub> und C-R<sub>4</sub> sind, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden können; und (b) mindestens ein aromatisches Enamin der Formel (IIa) oder dessen Säureadditionssalze der Formel (IIb)



in der R<sub>5</sub> gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest ist; R<sub>6</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe oder Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und R<sub>7</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-gruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylengruppe, oder -O-, -NR<sub>8</sub>- oder -S- ist, mit R<sub>8</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste R<sub>5</sub> und R<sub>7</sub> gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, und B<sup>-</sup> gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist; und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.



2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt X gleich Schwefel, Y gleich C-R<sub>3</sub>, Z gleich C-R<sub>4</sub> und A gleich Wasserstoff ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,

5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)-carbonyl]-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-

benzothiazolon-hydrazon, 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid, [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäurehydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure, 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure, 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (IIa)/(IIb) **R5** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass **R7** am aromatischen Rest **R5** mit dem in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff stehenden Kohlenstoffatom verbunden ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) ausgewählt ist aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid, 3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-bromid, 3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-sulfat, 3-Ethyl-1,2,3-trimethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-chlorid, 1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-bromid, 1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-sulfat, 1-Ethyl-5-methoxy-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-chlorid, 5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-bromid, 5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-sulfat, 5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-chlorid, 5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-bromid, 5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-sulfat und 5-Nitro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 2,3-Dimethylbenzothiazolium chlorid, 2,3-Dimethylbenzothiazolium bromid, 2,3-Dimethylbenzothiazolium iodid, 2,3-Dimethylbenzothiazolium methylsulfat, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium chlorid, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium bromid, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium iodid, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium methylsulfat und 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium p-toluolsulfonat.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalzen, Persäuren und enzymatischen Oxidationssystemen.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das

Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid und dessen Anlagerungsprodukten und Persulfatsalzen.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazone-Derivate der Formel (I) und die aromatische Enamine der Formel (IIa) und (IIb) und das Oxidationsmittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7 bis 11 aufweist.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

13. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche das aromatische Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) und ein Oxidationsmittel enthält.

14. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, einer weiteren Farb-

trägermasse (A2), welche das aromatische Enamin der Formel (IIa) oder (IIb) und ein Oxidationsmittel enthält, und einer 3. Komponente (A3), welche ein Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthält.

15. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer pulverförmigen Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) und ein Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthält, und einer flüssigen kosmetische Zubereitung (A2).

16. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3).

17. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012942

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/074268 A (L'OREAL; VIDAL, LAURENT; DAVID, HERVE) 26 September 2002 (2002-09-26) page 1, line 34 - page 2, line 11 page 12, line 12 - page 13, line 8; claims 1-23	1-17
Y	DE 198 56 342 A1 (WELLA AG) 8 June 2000 (2000-06-08) claims 1-13	1-17
A	DE 19 22 400 A1 (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH; HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF) 4 December 1969 (1969-12-04) cited in the application the whole document	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2005

Date of mailing of the international search report

21/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012942

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>AT 282 072 B (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH) 10 June 1970 (1970-06-10) the whole document</p>	1-17



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012942

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02074268	A	26-09-2002	FR 2822062 A1 WO 02074268 A2	20-09-2002 26-09-2002
DE 19856342	A1	08-06-2000	AT 257366 T BR 9907694 A DE 59908253 D1 WO 0033799 A1 EP 1054657 A1 ES 2214055 T3 JP 2002531479 T	15-01-2004 14-11-2000 12-02-2004 15-06-2000 29-11-2000 01-09-2004 24-09-2002
DE 1922400	A1	04-12-1969	AT 282072 B BE 733731 A CH 524369 A DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	10-06-1970 28-11-1969 30-06-1972 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972
AT 282072	B	10-06-1970	BE 733731 A CH 524369 A DE 1922400 A1 DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	28-11-1969 30-06-1972 04-12-1969 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012942

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/074268 A (L'OREAL; VIDAL, LAURENT; DAVID, HERVE) 26. September 2002 (2002-09-26) Seite 1, Zeile 34 - Seite 2, Zeile 11 Seite 12, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 8; Ansprüche 1-23	1-17
Y	DE 198 56 342 A1 (WELLA AG) 8. Juni 2000 (2000-06-08) Ansprüche 1-13	1-17
A	DE 19 22 400 A1 (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH; HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF) 4. Dezember 1969 (1969-12-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012942

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>AT 282 072 B (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH) 10. Juni 1970 (1970-06-10) das ganze Dokument</p>	1-17

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02074268 A	26-09-2002	FR 2822062 A1 WO 02074268 A2	20-09-2002 26-09-2002
DE 19856342 A1	08-06-2000	AT 257366 T BR 9907694 A DE 59908253 D1 WO 0033799 A1 EP 1054657 A1 ES 2214055 T3 JP 2002531479 T	15-01-2004 14-11-2000 12-02-2004 15-06-2000 29-11-2000 01-09-2004 24-09-2002
DE 1922400 A1	04-12-1969	AT 282072 B BE 733731 A CH 524369 A DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	10-06-1970 28-11-1969 30-06-1972 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972
AT 282072 B	10-06-1970	BE 733731 A CH 524369 A DE 1922400 A1 DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	28-11-1969 30-06-1972 04-12-1969 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972